

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

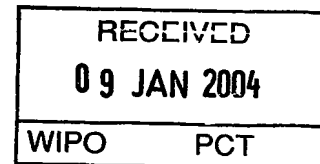
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 1 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 3 0 4 1 3  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 0 4 1 3]

出 願 人  
Applicant(s): 帝人化成株式会社



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

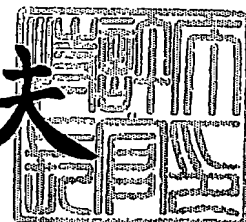
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36442

【提出日】 平成14年11月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 64/04

G02B 05/30

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社  
社内

【氏名】 池田 幸紀

【特許出願人】

【識別番号】 000215888

【氏名又は名称】 帝人化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011534

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702397

【包括委任状番号】 0203229

【プルーフの要否】 要

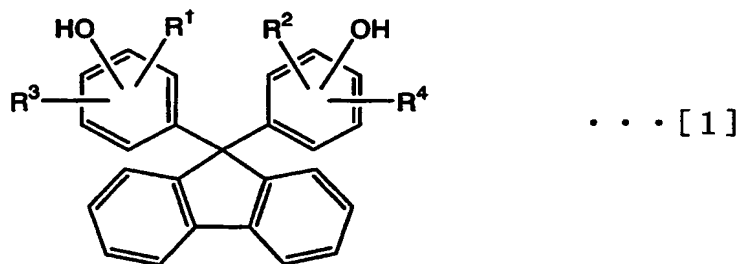
【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 全芳香族ジヒドロキシ成分の 5 ～ 95 モル%が下記一般式 [1]、

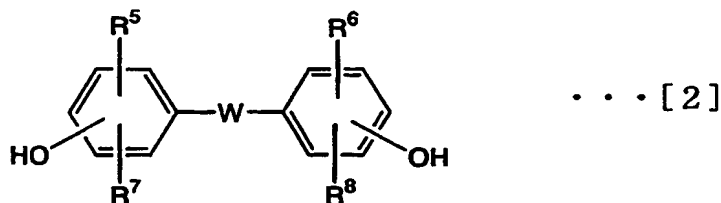
【化 1】



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。]

95 ～ 5 モル%が下記一般式 [2]

【化 2】



[式中、 $R^5 \sim R^8$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数 1 ～ 20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、CO又はCOO基である。]

で表される芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体 (A) に、塩化メチレン中に 10 mg/L の濃度で溶解した際の 360 nm における吸光度 ( $A_{360\text{nm}}$ ) が 0.5 以上であり且つ 400 nm における吸光度 ( $A_{400\text{nm}}$ ) が 0.01 以下である紫外線吸収剤 (B) 0.001 ～ 5 重量%を含有せしめてなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 2】 全芳香族ジヒドロキシ成分のうち、15～85モル%が一般式 [1]、85～15モル%が一般式 [2] で表される芳香族ジヒドロキシ成分である、請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) のポリカーボネート樹脂からなる厚み 2 mm の成形板に 300～400 nm の照射強度 15 mW/cm<sup>2</sup> の水銀ランプを 7 日間照射後の黄色度 (YI) の変化量を  $\Delta YI_0$ 、(A) 及び (B) からなるポリカーボネート樹脂組成物からなる厚み 2 mm の成形板に 300～400 nm の照射強度 15 mW/cm<sup>2</sup> の水銀ランプを 7 日間照射後の黄色度変化を  $\Delta YI_1$  とし、紫外線吸収剤による耐光性改善効果の程度 (RYI) を

$$RYI = (1 - \Delta YI_1 / \Delta YI_0) \times 100 \quad (\%)$$

としたとき、

$$RYI \geq 50\%$$

であることを特徴とする請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

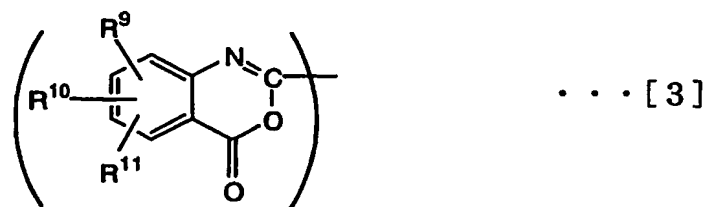
【請求項 4】 芳香族ポリカーボネート共重合体 (A) 100 重量部に対して紫外線吸収剤 (B) を 2 重量部添加した芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度を  $T_g'$ 、紫外線吸収剤を添加していない芳香族ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度を  $T_g$  としたとき、 $T_g$  が 150℃ 以上であり且つ

$$T_g - T_g' \leq 5^\circ\text{C}$$

を満たす、請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】 紫外線吸収剤 (B) が下記一般式 [3] で表されるベンゾオキサジノン構造を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【化 3】

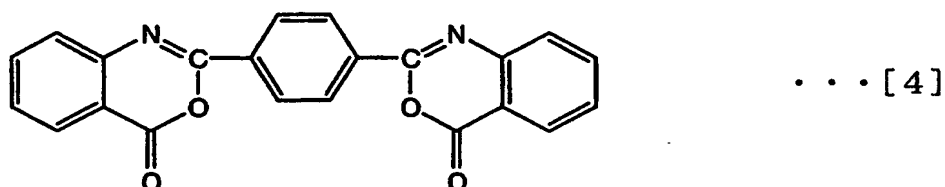


[式中、 $R^9 \sim R^{11}$  は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1～9 の芳香族基を含

んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。]

【請求項6】 紫外線吸収剤 (B) が、下記一般式 [4] で表される 2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン) である、請求項1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【化4】



【請求項7】 一般式 [1] が 9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンである請求項1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項8】 一般式 [2] で表される化合物が、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (4-ヒドロキシフェニル) -m-ジイソプロピルベンゼン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。さらに詳しくは照明カバーおよびグローブ、光学レンズ、LED用レンズ、光導波路、液晶表示素子用位相差フィルム、耐熱性の要求されるプラセル基板等のフィルム、シート等の用途に適した耐光性の改善された芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ビスフェノールAにカーボネート前駆物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえ

にエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。特に透明性に優れることから光学材料としての用途も多く、近年耐熱性を要求される照明カバーやグローブ、電子部品材料やLED用レンズ、プリズム、ハードディスクキャリア、液晶ディスプレイの液晶基板用フィルムや位相差フィルム用途など耐熱性の要求される用途にも検討されている。これらの場合、通常のビスフェノールAからのポリカーボネート樹脂では、例えば液晶ディスプレイに用いるフィルムの場合配向膜形成プロセスや電極形成プロセス等で180℃以上の高温処理を要し、その耐熱性が不足するという問題がある。また、照明カバーやグローブに用いる場合も、近年照明の発光輝度の上昇による発熱量の増大もあり、従来のポリカーボネート樹脂では耐熱性に問題があった。

#### 【0003】

ポリカーボネート樹脂の耐熱性を向上するためには、一般的に嵩高い動きにくい構造を有するビスフェノール類を用いる方法があり、種々のポリカーボネートが提案されている。中でも特定のフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂が提案されている。（例えば特許文献1、2、3、4参照）しかしながら、これらフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂は耐熱性に優れるものの成形品が紫外線照射により非常に劣化しやすく、黄変しやすいため、外装部品や光学部品として使用することは困難であった。

#### 【0004】

一方、特定の組成のポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性や耐光性の改良を行っているものもある。（例えば特許文献5参照）しかし、一般的なベンゾトリアゾール系又はベンゾフェノン系紫外線吸収剤では、少量の添加でこのような特定組成のポリカーボネート樹脂の耐光性を改善することは極めて困難であり、また不足した耐光性を補うために更に大量にこれら紫外線吸収剤を加えた場合、成形品に成形不良や着色が生じたり、元来ポリカーボネート樹脂の持つ耐熱性を損なってしまうという欠点があった。

#### 【0005】

また、一般的なベンゾトリアゾールやベンゾフェノン系紫外線吸収剤とは異なるベンゾオキサジノン系紫外線吸収剤も報告されている。（例えば特許文献

6 参照) しかし該紫外線吸収剤は従来のビスフェノール A タイプのポリカーボネートにおいて最も光劣化を起こしやすい 290 ~ 310 nm 付近での紫外線吸収能が低く耐光剤としての効果が低い為、一般にポリカーボネートには使用されてこなかった。

#### 【0006】

##### 【特許文献 1】

特開平 6-25401 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 7-52271 号公報

##### 【特許文献 3】

特開平 11-174424 号公報

##### 【特許文献 4】

特開平 11-306823 号公報

##### 【特許文献 5】

特開平 11-35815 号公報

##### 【特許文献 6】

特願昭 59-12952 号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、通常のビスフェノール A からなる芳香族ポリカーボネートと比較してより良好な耐熱性および複屈折を有し、なおかつ耐光性の優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。本発明者はこの目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のビスフェノール類を使用することにより得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に、特定の紫外線吸収剤を配合することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0008】

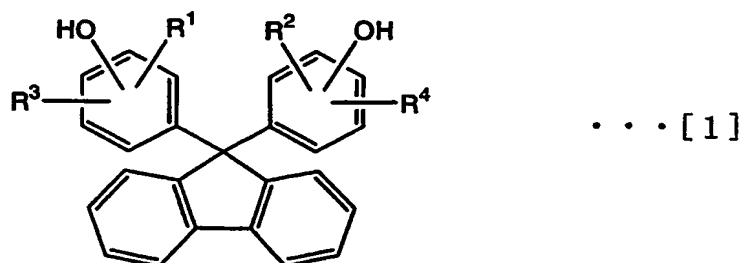
##### 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、本ポリカーボネート樹脂組成物は全芳香族ジヒドロキシ成分の 5 ~ 95 モル%が下記一般式 [1]、



【0009】

【化5】



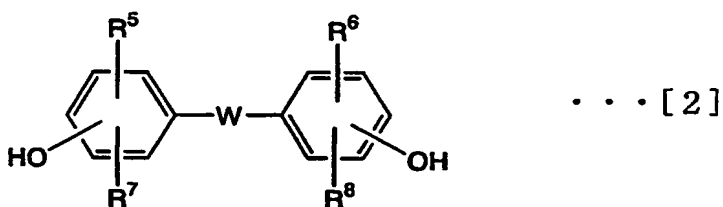
【0010】

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。]

95～5モル%が下記一般式 [2]

【0011】

【化6】



【0012】

[式中、 $R^5 \sim R^8$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、CO又はCOO基である。]

で表される芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体 (A) に、塩化メチレン中に10mg/Lの濃度で溶解した際の360nmにおける吸光度 ( $A_{360nm}$ ) が0.3以上であり且つ400nmにおける吸光度 ( $A_{400nm}$ ) が0.01以下である紫外線吸収剤 (B) 0.001～5重量%を含有せしめてなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から構成される。

【0013】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、それを構成する芳香族ジヒドロ

キシ成分として、前記式(1)で示される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類が全芳香族ジヒドロキシ成分の5~95モル%、好ましくは10~90モル%、さらに好ましくは15~80モル%である。5モル%未満の場合、本発明の目的である耐熱用材料として不満足な性質となり好ましくない。

#### 【0014】

9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類としては、例えば9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)フルオレン等が挙げられ、中でも9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが好ましい。

#### 【0015】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において用いられる上記一般式[2]で示される他のジヒドロキシ成分としては、通常芳香族ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えばハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(ビスフェノールM)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサンなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールZ、ビスフェノールMが好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

#### 【0016】

芳香族ポリカーボネート共重合体は、そのポリマーを塩化メチレンに溶解した溶液での 20℃における比粘度が 0.2～1.2 の範囲が好ましく、0.25～1.0 の範囲がより好ましく、0.27～0.80 の範囲がさらに好ましい。比粘度が上記範囲内であれば成形品やフィルムの強度が十分強く、熔融粘度および溶液粘度が適当で、取り扱いが容易であり好ましい。

#### 【0017】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、通常の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

#### 【0018】

カーボネート前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはピリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常 0～40℃であり、反応時間は数分～5 時間である。

#### 【0019】

カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下所定割合の芳香族ジヒドロキシ成分を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点などにより異なるが、通常 120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。

#### 【0020】

また、反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ジフェニル）

カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

#### 【0021】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られた芳香族ポリカーボネート共重合体は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

#### 【0022】

かかる単官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール或いは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される単官能フェノール類を示すことができる。

#### 【0023】

【化7】



#### 【0024】

[式中、Aは水素原子、炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリールアルキル基であり、rは1～5、好ましくは1～3の整数である。]

前記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

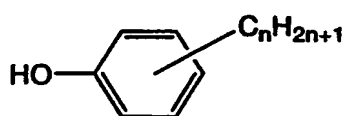
#### 【0025】

また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基或いは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは

は長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いて芳香族ポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の熔融流動性が改良され、成形加工が容易となるばかりでなく、物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式 [I-a] ~ [I-h] で表される。

【0026】

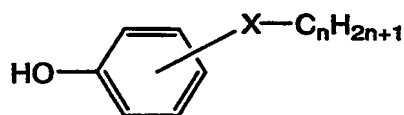
【化8】



...[I-a]

【0027】

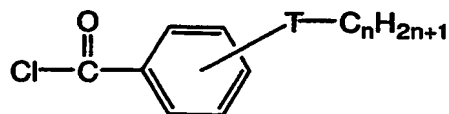
【化9】



...[I-b]

【0028】

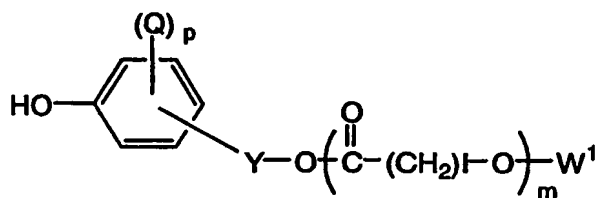
【化10】



...[I-c]

【0029】

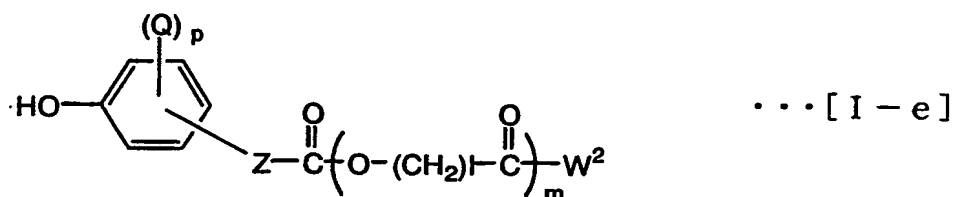
【化11】



...[I-d]

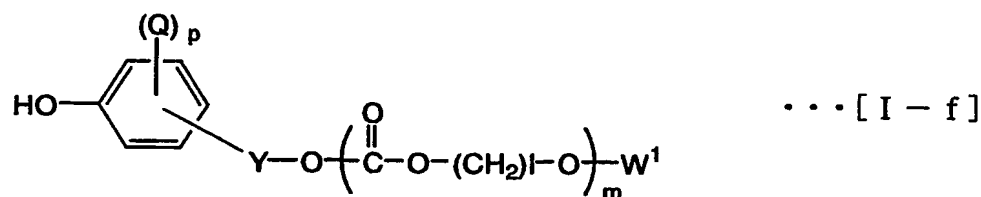
【0030】

【化12】



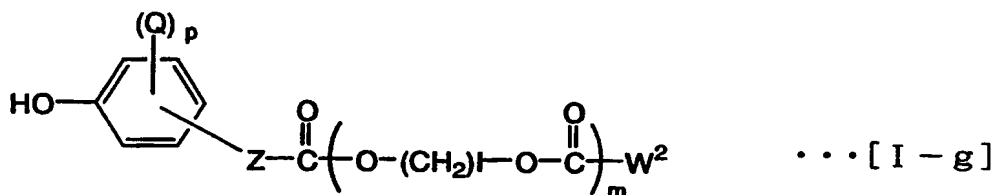
【0031】

【化13】



【0032】

【化14】



【0033】

【化15】



【0034】

〔前記一般式〔I-a〕～〔I-h〕中、Xは-R-O-、-R-CO-O-または-R-O-CO-である、ここでRは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、Tは単結合または上記Xと同様の結合を示し、nは10～50の整数を示す。

Qはハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基を示し、pは0～4の整数を示し、Yは炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W<sup>1</sup>は水素原子、-CO-R<sup>12</sup>、-CO

—O—R<sup>13</sup>またはR<sup>14</sup>である、ここでR<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。

Iは4～20、好ましくは5～10の整数を示し、mは1～100、好ましくは3～60、特に好ましくは4～50の整数を示し、Zは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。]

これらのうち好ましいのは、[I-a] および [I-b] の置換フェノール類である。この [I-a] の置換フェノール類としては、nが10～30、特に10～26のものが好ましく、その具体例としては、例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げることができる。

#### 【0035】

また、[I-b] の置換フェノール類としてはXが—R—CO—O—であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては、例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

#### 【0036】

前記一般式 [I-a] ～ [I-g] で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、p位またはo位が一般的に好ましく、その両者の混合物が好ましい。

#### 【0037】

前記単官能フェノール類は、得られた芳香族ポリカーボネート共重合体の全末

端に対して少なくとも 5 モル%、好ましくは少なくとも 10 モル%末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独でもしくは 2 種以上混合して使用してもよい。

#### 【0038】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類が、全芳香族ヒドロキシ成分の 60 モル%以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式 [I-a] ~ [I-g] で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

#### 【0039】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸あるいはその誘導体を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。また少量の 3 官能化合物を共重合した分岐ポリカーボネートであってもよい。

#### 【0040】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、そのガラス転移点が 150℃以上が好ましく、160℃以上がより好ましく、165℃以上がさらに好ましい。

#### 【0041】

本発明で用いられる紫外線吸収剤としては、塩化メチレン中に 10 mg/L の濃度で溶解した際の 360 nm における吸光度 ( $A_{360\text{nm}}$ ) が 0.5 以上であるものが好ましい。吸光度が 0.6 以上あるものであればなお好ましい。

#### 【0042】

また、本発明で用いられる紫外線吸収剤は、その塩化メチレン中に 10 mg/L の濃度で溶解した際の 400 nm における吸光度 ( $A_{400\text{nm}}$ ) が 0.01 以下であることが好ましい。 $A_{400\text{nm}}$  が 0.01 よりも大きい場合、樹脂自身の色相に影響を与え、成形品が着色してしまうため好ましくない。色相としては成形した厚さ 2 mm の見本板の黄色度 (YI) が 10 以下であることが好ましく、とくには 5 以下が好ましい。



## 【0043】

本発明において、芳香族ポリカーボネート共重合体（A）100重量部に対して紫外線吸収剤（B）を2重量部添加した芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度を $T_g'$ 、紫外線吸収剤を添加していない芳香族ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度を $T_g$ としたとき、

$$T_g - T_g' \leq 5^{\circ}\text{C}$$

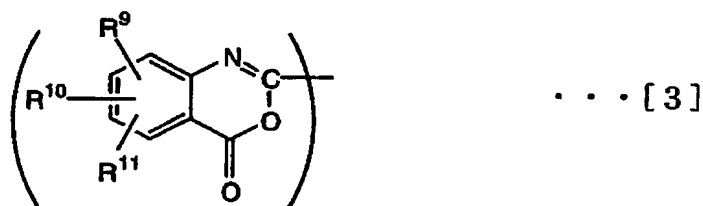
であることが好ましい。低分子量や液状の紫外線吸収剤では、 $T_g$ の低下が大きく、耐熱性を大きく損なってしまうため好ましくない。

## 【0044】

このような紫外線吸収剤としては、上記特性を満たすものであればどのようなものでも良く、例えば、下記一般式〔3〕で表されるベンゾオキサジノン構造を含有する紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、クマリン系紫外線吸収剤などが挙げられるが、特にベンゾオキサジノン構造を含有する紫外線吸収剤が好ましい。

## 【0045】

## 【化16】



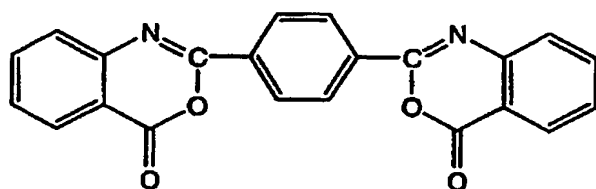
## 【0046】

本発明において、ベンゾオキサジノン構造を含有する紫外線吸収剤としては、例えば、2-メチル-3, 1-ベンゾオキサジノン-4-オン、2-ブチル-3, 1-ベンゾオキサジノン-4-オン、2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジノン-4-オン、2-(1-又は2-ナフチル)-3, 1-ベンゾオキサジノン-4-オン、2-(4-ビフェニル)-3, 1-ベンゾオキサジノン-4-オン、2, 2'-ビス(3, 1-ベンゾオキサジノン-4-オン)、2, 2'-p-フェニレ

ンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン)ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン)ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2, 6又は1, 5-ナフタレン)ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、1, 3, 5-トリ (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ベンゼン、2, 8-ジメチル-4H, 6H-ベンゾ [1, 2-d; 5, 4-d'] ビス-[1, 3]-オキサジン-4, 6-ジオン、6, 6'-メチレンビス (2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン) などが挙げられるが、この中でも2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン)ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2, 6-ナフタレン)ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン) が好ましく、特に下記一般式 [4] で表される2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン) が好ましい。

【0047】

【化17】



...[4]

【0048】

これらの紫外線吸収剤は単独で用いても、二種以上併用してもよい。

【0049】

本発明で用いられる安定剤としては、ベンゾフラノン系安定剤を使用することが好ましい。ベンゾフラノン系安定剤としては、例えば5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラノ-2-オン、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(2, 3-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラノ-2-オンが挙げられる。これらの安定剤は単独で用いても、二種以上併用してもよい。

## 【0050】

これらの安定剤は、ポリカーボネート樹脂とその他の添加剤との合計量を100重量%として0.0001～5重量%であり、好ましくは0.001～0.1重量%であり、特に好ましくは0.005～0.05重量%である。0.0001重量%未満では性能が不十分で、5重量%を超えると逆に樹脂の性能が悪化することがあるので好ましくない。

## 【0051】

本発明では、ブルーイング剤を用いてもよく、かかるブルーイング剤としては、例えばバイエル（株）製のマクロレックスバイオレット、三菱化学（株）製のダイアレジンバイオレット、ダイアレジンブルー、サンド（株）製のテラゾールブルー等が挙げられ、最も好適なものとしてマクロレックスバイオレットが挙げられる。これらのブルーイング剤は好ましくは0.1～3 ppm、より好ましくは0.3～2.5 ppm、最も好ましくは0.5～2.2 ppmの濃度で芳香族ポリカーボネート樹脂中に配合される。

## 【0052】

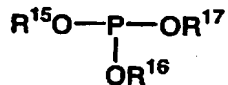
本発明において、前記芳香族ポリカーボネート共重合体に、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物が、その共重合体に対して0.0001～0.05重量%の割合で配合することができる。このリン化合物を配合することにより、かかる芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

## 【0053】

かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式〔5〕～〔8〕よりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物である。

## 【0054】

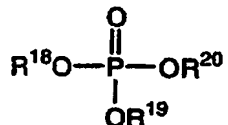
【化18】



...[5]

【0055】

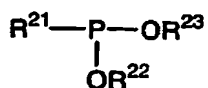
【化19】



...[6]

【0056】

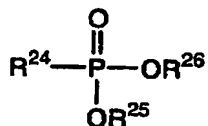
【化20】



...[7]

【0057】

【化21】



...[8]

【0058】

ここで、R<sup>15</sup>～R<sup>26</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数1～20のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの炭素数6～15のアリール基またはベンジル、フェネチルなどの炭素数7～18のアラルキル基を表している。また1つの化合物中に2つのアルキル基が存在する場合は、その2つのアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0059】

上記(5)式で示されるリン化合物としては、例えばトリフェニルホスファイ

ト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアarylペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられ、上記(6)式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられ、上記(7)式で示されるリン化合物としては、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられ、また上記(8)式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。なかでも、ジステアarylペンタエリスリトールジホスファイト、トリエチルホスフェート、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく使用される。

#### 【0060】

かかるリン化合物の配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%であり、0.0005~0.02重量%が好ましく、0.001~0.01重量%が特に好ましい。配合量が0.0001重量%未満では上記効果が得られ難く、0.05重量%を超えると、逆に該芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性に悪影響を与え、また耐加水分解性も低下するので好ま

しくない。

#### 【0061】

本発明のポリカーボネート共重合体には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリトール-テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド）、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、3,9-ビス〔1,1-ジメチル-2-〔β-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ（5,5）ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲はポリカーボネート共重合体に対して0.0001～0.05重量%である。

#### 【0062】

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。

#### 【0063】

かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1～20の一価または多価アルコールと炭素原子数10～30の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトール

モノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアシルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

#### 【0064】

かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステル配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.01～2重量%が好ましく、0.015～0.5重量%がより好ましく、0.02～0.2重量%がさらに好ましい。配合量がこの範囲内であれば離型性に優れ、また離型剤がマイグレートし金属表面に付着することもなく好ましい。

#### 【0065】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、さらに着色剤、帯電防止剤、滑剤、拡散剤、充填剤などの添加剤や他のポリカーボネート樹脂、他の熱可塑性樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で少割合添加することもできる。

#### 【0066】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から成形品を得る方法としては、射出成形、圧縮成形、射出圧縮成形、押し出し成形、ブロー成形等が用いられ、フィルムやシートを製造する方法としては、厚みの均一性に優れ、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スクラッチ等の光学欠点の生じない方法が好ましく、例えば溶剤キャスト法、溶融押出し法、カレンダー法等が挙げられる。

#### 【0067】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含まないときのポリカーボネート樹脂からなる厚み2mmの成形板に300～400nmの照射強度15mW/cm<sup>2</sup>の水銀ランプを7日間照射後の黄色度(YI)の変化量を $\Delta YI_0$ 、本発明に使用される紫外線吸収剤を所定量添加した場合のポリカーボネート樹脂組成物からなる厚み2mmの成形板に300～400nmの照射強度15mW/cm<sup>2</sup>の水銀ランプを7日間照射後の黄色度変化を $\Delta YI_1$ とし、紫外線吸収剤による耐光性改善効果の程度(R<sub>YI</sub>)を

$$R_{YI} = (1 - \Delta Y I_1 / \Delta Y I_0) \times 100 \quad (\%)$$

としたとき、

$$R_{YI} \geq 50\%$$

であり、本組成における紫外線吸収剤の効果が大きく、また該ポリカーボネート樹脂組成物は良好な耐光性を示す。

#### 【0068】

かかる方法により製造された成形品は耐熱性を要求される各種用途、例えば、グレージング用途、自動車ランプレンズ、ランプカバー、光学レンズ、プリズム、OHPシート、銘板、表示灯、光導波路等に用いられる。またかかる方法により製造されたフィルムはフラットパネルディスプレイ基板用途としてプラセル基板や位相差フィルムとして好適に用いられる。プラセル基板は未延伸で用いるが位相差フィルムとして用いるためには、最適な複屈折特性を有するよう少なくとも一軸方向に延伸配向して位相差フィルムにする。

#### 【0069】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中、「部」は「重量部」を意味している。なお、評価は下記の方法により実施した。

#### 【0070】

##### (I) 評価項目

##### (1) 比粘度

ポリマー 0.7 g を 100 ml の塩化メチレンに溶解し 20℃ の温度で測定した。

##### (2) ガラス転移点 (T<sub>g</sub>)

ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株) 社製 2910 型 DSC を使用し、昇温速度 20℃/min にて測定した。

##### (3) 見本板色相

成形した厚さ 2 mm の見本板の黄色度 (YI) を日本電色 (株) 製分光色彩計 SE-2000 (光源: C/2) を用いて測定した。



## (4) 耐光性

成形した厚さ 2 mm の見本板を照射面を変更することなく、光源に 400 W の透明水銀灯を用い、300 ~ 400 nm の UV 照射強度 15 mW / cm<sup>2</sup>、試験温度 80 °C にて 7 日間 UV 照射を行い、試験片を取り出して試験前後の黄色度 (YI) 変化を日本電色 (株) 製分光色彩計 SE-2000 (光源: C / 2) を用いて評価した。

## 【0071】

ここで紫外線吸収剤を添加していない芳香族ポリカーボネート樹脂からなる成形した見本板を用いた試験結果を  $\Delta YI_0$ 、規定量の紫外線吸収剤を添加した芳香族ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形見本板を用いた試験結果を  $\Delta YI_1$  とし、耐光性改善効果の程度 ( $R_{YI}$ ) を

$$R_{YI} = (1 - \Delta YI_1 / \Delta YI_0) \times 100 \quad (\%)$$

として示した。

## 【0072】

## (II) 組成物中の各成分の合成

## (a) ポリカーボネート樹脂 (PC 樹脂)

## ◎本発明のポリカーボネート共重合体の製造—その 1

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 19580 部、48 % 水酸化ナトリウム水溶液 3845 部を入れ、ビスフェノール A 2835 部、ビスクレゾールフルオレン 1175 部およびハイドロサルファイト 8.4 部を溶解し、塩化メチレン 13209 部を加えた後、攪拌しながら 18 ~ 20 °C でホスゲン 2000 部を 60 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 93.2 部と 48 % 水酸化ナトリウム水溶液 641 部を加え、さらにトリエチルアミン 2.0 部を添加して 20 ~ 27 °C で 40 分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスフェノール A とビスクレゾールフルオレンの比がモル比で 80 : 20 の比粘度が 0.370、T<sub>g</sub> が 172 °C である薄黄色のポリマー (“EX-PC1” と略する) 4250 部を得た (収率 9

5%)。

### 【0073】

#### ◎本発明のポリカーボネート共重合体の製造—その2

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水21540部、48%水酸化ナトリウム水溶液4230部を入れ、ビスフェノールA1949部、ビスクレゾールフルオレン3231部およびヒドロサルファイト10.9部を溶解し、塩化メチレン14530部を加えた後、攪拌しながら16~20℃でホスゲン2200部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール115.4部と48%水酸化ナトリウム水溶液705部を加え、さらにトリエチルアミン2.6部を添加して20~27℃で40分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの比がモル比で50:50の比粘度が0.280、T<sub>g</sub>が198℃である薄黄色のポリマー(“EX-PC2”と略する)5500部を得た(収率95%)。

### 【0074】

#### ◎比較のための芳香族ポリカーボネート樹脂の製造

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水19760部、48%水酸化ナトリウム水溶液4240部を入れ、ビスフェノールA5010部、およびヒドロサルファイト10.0部を溶解し、塩化メチレン12510部を加えた後、攪拌しながら18~20℃でホスゲン2500部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール148.2部と48%水酸化ナトリウム水溶液650部を加え、さらにトリエチルアミン5.5部を添加して20~27℃で40分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、比粘度が0.368、T<sub>g</sub>が145℃である白色のビスフェノールAホモポリマー(“CEX-PC1”と略する)5380部を得た(収率94%)

## 【0075】

(b) 紫外線吸収剤 (UVA)

◎2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン) : 竹本油脂 (株) 製 CEi-P ("EX-UVA" と略する)

◎1, 4-ビス (4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ) ブタン : シプロ化成 (株) 製 シーソーブ151 ("CEX-UVA1" と略する)

◎2-[5-クロロ (2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-メチル-6-(tert-ブチル) フェノール : チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製 チヌビン326 ("CEX-UVA2" と略する)

各紫外線吸収剤の塩化メチレン中に10mg/Lの濃度で溶解した際の360nmにおける吸光度 ( $A_{360nm}$ ) および400nmにおける吸光度 ( $A_{400nm}$ )、さらに紫外線吸収剤を添加していないEX-PC1並びにEX-PC2のガラス転移温度 ( $T_g$ )、及びEX-PC1並びにEX-PC2 100重量部に対して各紫外線吸収剤を2重量部添加した芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度 ( $T_g'$ ) を表1に示す。

## 【0076】

【表1】

PC樹脂	紫外線吸収剤	$A_{360nm}$	$A_{400nm}$	$T_g$	$T_g'$
		—	—	℃	℃
EX-PC1	EX-UVA	0.645	0.001	172	169
EX-PC2				198	196
EX-PC1	CEX-UVA1	0.099	0.001	172	166
EX-PC2				198	190
EX-PC1	CEX-UVA2	0.481	0.037	172	167
EX-PC2				198	193

## 【0077】

[実施例1～3、比較例1～5]

上記で得られたEX-PC1およびEX-PC2に5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラノ-2-オン0.005

0%、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト 0.050%、ペンタエリスリトールテトラステアレート 0.050%を加え、さらに表2記載の各紫外線吸収剤をタンブラーを使用して均一に混合した後、30mmφベント付き二軸押出機(神戸製鋼(株)製KTX-30)により、シリンダー温度300℃、10mmHgの真空度で脱気しながらペレット化し、得られたペレットを120℃で5時間乾燥後、射出成形機(住友重機械工業(株)製SG150U型)を使用して、シリンダー温度320℃、金型温度100℃の条件で厚さ2mmの試験用見本板を作成した。各評価結果を表2に示す。

## 【0078】

それぞれの比較で明らかな如く本発明のポリカーボネート共重合体と特定の紫外線吸収剤からなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、耐光性が優れていることがわかる。

## 【0079】

【表2】

項目	PC樹脂	UVA	UVA 添加量	T <sub>g</sub>	Y <sub>I</sub>	ΔY <sub>I0</sub>	ΔY <sub>I1</sub>	R <sub>Y1</sub>
単位	—	—	wt%	℃	—	—	—	—
実施例1	EX-PC1	EX-UVA	0.3	171	1.2	16.5	4.2	75
実施例2	EX-PC1	EX-UVA	1.0	168	1.8	16.5	3.1	81
実施例3	EX-PC2	EX-UVA	1.0	194	5.7	23.5	7.2	69
比較例1	EX-PC1	—	—	172	1.1	16.5	16.5	0
比較例2	EX-PC2	—	—	198	5.5	23.5	23.5	0
比較例3	EX-PC1	CEX-UVA1	0.3	170	1.1	16.5	12.4	25
比較例4	EX-PC1	CEX-UVA2	0.3	169	12.2	16.5	6.7	59
比較例5	CEX-PC1	EX-UVA	0.3	144	0.8	3.5	2.5	29

## 【0080】

## 【発明の効果】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、耐熱性が良好であり、かつ耐光性に優れているため、照明カバーおよびグローブ、光学レンズ、LED用レンズ、光導波路、液晶表示素子用位相差フィルム、耐熱性や耐光性の要求されるプラセル基板等のフィルム、シート等の成形用途に特に好適に使用される。

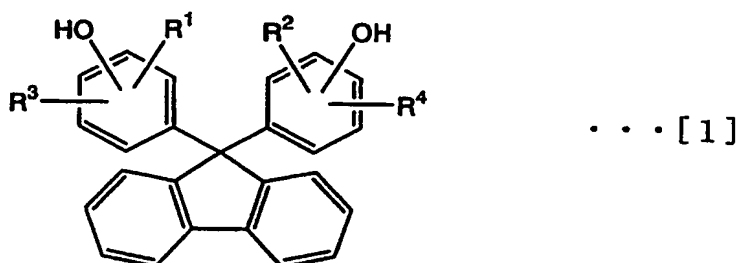
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な耐熱性を有し、かつ耐光性に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 全芳香族ジヒドロキシ成分の 5 ～ 95 モル%が下記一般式 [1]

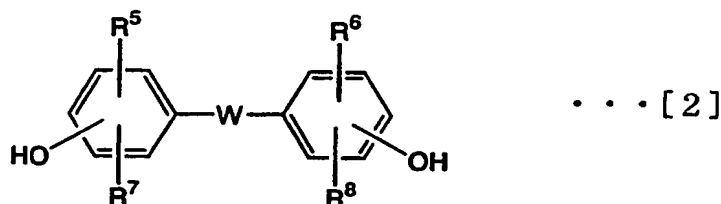
【化1】



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、またはハロゲン原子である。]

95 ～ 5 モル%が下記一般式 [2]

【化2】



[式中、 $R^5 \sim R^8$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数 1 ～ 20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、CO又はCOO基である。]

で表される芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体 (A) に、塩化メチレン中に 10 mg/L の濃度で溶解した際の 360 nm における吸光度 ( $A_{360nm}$ ) が 0.3 以上であり且つ 400 nm における吸光度 ( $A_{400nm}$ ) が 0.01 以下である紫外線吸収剤 (B) 0.001 ～ 5 重量%を含有せしめてなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【選択図】 なし

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

特願 2 0 0 2 - 3 3 0 4 1 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 5 8 8 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 2 1 号

氏 名

帝人化成株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 5 年 6 月 1 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号

氏 名

帝人化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**